

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090073

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C08G 64/14

C08G 64/16

C08G 64/30

G02B 1/04

(21)Application number : 05-237970

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 24.09.1993

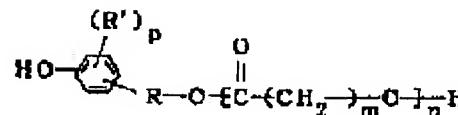
(72)Inventor : TOKUDA TOSHIMASA

(54) LENS FOR LAMP

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject lens, comprising a polycarbonate resin prepared by reacting a specific dihydric phenol with a carbonate precursor and a specified end terminator, excellent in moldability, heat resistance and transparency and useful as automotive headlamps, etc.

CONSTITUTION: This lens for lamps comprises a polycarbonate resin prepared by reacting (A) a dihydric phenol consisting essentially of 1,1-bis(4- hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane with (B) a carbonate precursor and (C) an end terminator containing $\geq 45\text{mol}\%$ reactional product of a (substituted) hydroxyaralkyl alcohol expressed by the formula [R is a 1-10C (ether group- containing) aliphatic hydrocarbon group; R' is a halogen or a 1-10C aliphatic hydrocarbon group; (m) is 4-20; (n) is 1-100; (p) is 0-4] with a lactone.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90073

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/14	N P T			
64/16				
64/30	N P U			
G 0 2 B 1/04		7724-2K		

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-237970

(22) 出願日 平成5年(1993)9月24日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都港区西新橋1丁目6番21号

(72) 発明者 徳田 俊正

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内

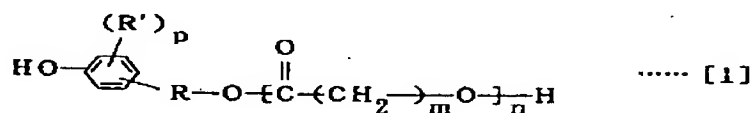
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ランプ用レンズ

(57) 【要約】

【目的】 特に自動車等のヘッドランプ用レンズに有用な耐熱性に優れたポリカーボネート樹脂製ランプ用レンズを提供する。

【構成】 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、カーボネート前駆物質及び末端停止剤として下記一般式 [1]

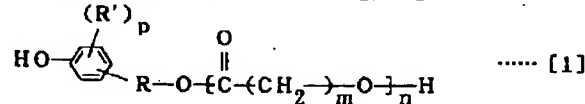


[式中、Rは炭素原子数1～10のエーテル基が含まれていてもよい脂肪族炭化水素基、R'は炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子、mは4～2

0の整数、nは1～100の整数、pは0～4の整数である。] で表される化合物を反応させて得られるポリカーボネート樹脂よりなるランプ用レンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを主とする二価フェノール、カーボネート前駆物質及び末端停止



【式中、Rは炭素原子数1～10のエーテル基が含まれていてもよい脂肪族炭化水素基、R'は炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子、mは4～20の整数、nは1～100の整数、pは0～4の整数である。】で表される置換又は非置換ヒドロキシアラルキルアルコールとラクトンの反応生成物であるポリカーボネート樹脂よりなるランプ用レンズ。

【発明の詳細な説明】

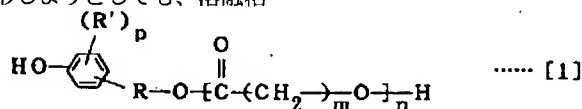
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネート樹脂製ランプ用レンズに関するものである。更に詳しくは、特に自動車等のヘッドランプ用レンズに有用な耐熱性に優れたポリカーボネート樹脂製ランプ用レンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車のヘッドランプ用レンズにはガラスが用いられてきた。しかしながら、ガラスは重く且つ耐衝撃性に劣る。これらの点で優れる2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)からのポリカーボネート樹脂が用いられるようになってきた。最近ではエネルギー効率の面から自動車の軽量化が促進され、ランプ用レンズもより光源近くに設計されるようになっており、従来のポリカーボネート樹脂の耐熱性を更に向上させる必要が生じている。

【0003】ポリカーボネート樹脂の耐熱性を向上させる方法が種々提案されており、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンとカーボネート前駆物質を反応させて得られるポリカーボネート樹脂が優れた耐熱性を有することも知られている。しかしながら、このポリカーボネート樹脂を射出成形、押出成形又は圧縮成形しようとしても、溶融粘



【0008】【式中、Rは炭素原子数1～10のエーテル基が含まれていてもよい脂肪族炭化水素基、R'は炭素原子数1～10の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子、mは4～20の整数、nは1～100の整数、pは0～4の整数である。】で表される置換又は非置換ヒドロキシアラルキルアルコールとラクトンの反応生成物であるポリカーボネート樹脂よりなるランプ用レンズに係

剤を反応させて得られるポリカーボネート樹脂よりなり、該末端停止剤の少くとも45モル%が下記一般式[1]

【化1】

度が高過ぎて成形できないという問題があった。この成形性を改善するために他の二価フェノールや脂肪族ジカルボン酸を共重合する方法が提案されている(特開平4-233936号公報、特開平4-248833号公報)。しかしながら、これらの方法では得られるポリカーボネート樹脂の優れた耐熱性が低下するようになり、満足し得るものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特に自動車等のヘッドランプ用レンズに有用な耐熱性に優れたポリカーボネート樹脂製ランプ用レンズを提供することである。

【0005】本発明者は、上記目的を達成せんとして、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンから実用性のあるポリカーボネート樹脂を製造せんとして鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する一価フェノールを末端停止剤として用いることによって、上記ポリカーボネート樹脂の優れた耐熱性、透明性、機械物性を保持しつつ成形性を大きく改善し得ることを見出した。本発明はこの知見に基づき完成したものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを主とする二価フェノール、カーボネート前駆物質及び末端停止剤を反応させて得られるポリカーボネート樹脂よりなり、該末端停止剤の少くとも45モル%が下記一般式[1]

【0007】

【化2】

るものである。

【0009】本発明で用いる前記一般式[1]で表される末端停止剤は、置換又は非置換ヒドロキシアラルキルアルコールとラクトンを適当な割合で混合して加熱することによりアルコール基とラクトンの反応及びラクトンの開環重合反応により製造され、ラクトンの重合度はラクトンとヒドロキシアラルキルアルコールとのモル比を

調節することによって任意にコントロールすることができる。ラクトンの重合度があまりに大きくなるとフェノールとの反応性が低下するようになるので、ラクトンの重合度は1~100が適当である。

【0010】上記末端停止剤を与える置換又は非置換ヒドロキシアラルキルアルコールとしては、例えば2-ヒドロキシベンジルアルコール、3-ヒドロキシベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ブromo-5-ヒドロキシベンジルアルコール、3-クロロ-4-ヒドロキシベンジルアルコール、3-ヒドロキシ- α -メチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシ- α -メチルベンジルアルコール、2-(2-ヒドロキシフェニル)エタノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノール、2-メチル-4-ヒドロキシフェニルベンジルアルコール、2-メチル-6-ヒドロキシフェニルベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-3-メチルフェニルベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンジルアルコール、1-(4-ヒドロキシフェニル)プロパノール-2、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロパノール、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロパノール、2-ヒドロキシ-5-エチルベンジルアルコール、3-メチル-4-ヒドロキシフェニル- α -メチルベンジルアルコール、4-(2-ヒドロキシフェニル)ブタノール-2、3-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパノール、5-(2-ヒドロキシフェニル)ペンタノール、4-(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタノール-2、4-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタノール-2、3-(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ブタノール、6-(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサノール-2、4-(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサノール-3等があげられる。

【0011】ラクトンは炭素数5~21のラクトンであり、ラクトン環を形成する炭素原子には低級アルキル基が置換していてもよい。かかるラクトンとしては例えば δ -バレロラクトン、7-ヒドロキシヘプタン酸ラクトン、8-ヒドロキシオクタン酸ラクトン、13-ヒドロキシトリデカン酸ラクトン、15-ヒドロキシペンタデカン酸ラクトン、17-ヒドロキシヘプタデカン酸ラクトン、モノメチル- δ -バレロラクトン、モノエチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、モノメチル- ϵ -カプロラクトン、モノエチル- ϵ -カプロラクトン等があげられる。特に δ -バレロラクトン及び ϵ -カプロラクトンが好ましい。

【0012】前記一般式〔1〕で表される末端停止剤の使用量は、末端停止剤の全使用量の45モル%以上であることが必要であり、55モル%未満の量で他の末端停止剤例えばフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-クミルフェノール、イソオクチルフェノール等の単官能フェノール類が使用される。上記末端停止剤の使用

量が45モル%未満では得られるポリカーボネート樹脂の成形性を大きく改善し難くなる。その最適使用量は、目的とするポリカーボネート樹脂の成形性や耐熱性を勘案して適宜決定すればよい。

【0013】本発明で用いる1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンは、その合成時に副生する不純物を極力除去した99.50%以上の高純度のものが好ましい。また、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンの一部を本発明の主旨を逸脱しない範囲で(通常40モル%以下)他の二価フェノールで置換えてもよい。他の二価フェノールとしては、例えば4, 4-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビスフェノールA、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3-ジメチル-4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等が挙げられる。これらは単独で用いても、二種以上併用してもよい。なかでもビスフェノールAが好ましい。

【0014】本発明で用いるカーボネート前駆物質としては例えばホスゲン、ホスゲンダイマー、ホスゲントリマー、上記二価フェノール類のビスクロロホーマート等があげられ、なかでもホスゲンが好ましい。

【0015】1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、カーボネート前駆物質及び上記一般式〔1〕で表される末端停止剤からポリカーボネート樹脂を製造するには、通常ポリカーボネート樹脂の製造に用いる二価フェノールとホスゲンとの界面重合法による。この方法は、通常酸結合剤及び溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、ピリジン等が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えば第三級アミン、第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができる。また、予め脱気した溶媒を用い、且つ水溶液には少量のハイドロサルファイト等の酸化防止剤を添加し、窒素ガス雰囲気中でホスゲン化してもよい。他の二価フ

フェノール類を共重合するには、全二価フェノール類を同時に用いるか、別々に合成したオリゴマーを混合して重合する等の通常の方法を用いることができる。反応温度は通常 0～40℃、反応時間は数分～5時間、反応中の pH は通常 10 以上に保つのが好ましい。

【0016】かくして得られるポリカーボネート樹脂の分子量は、あまりに低いと得られる成形品が脆くて実用性がなくなり、あまりに高いと流動性が悪く成形不良を生じ光学的に良好な成形品が得られ難くなるので、溶媒として塩化メチレンを用い、0.7 g/100 ml 濃度で 20℃で測定した比粘度が 0.161～0.625 のものが好ましく、0.224～0.538 のものが特に好ましい。

【0017】本発明のランプ用レンズは射出成形、圧縮成形、押出成形等各種の成形方法により成形されるが、射出成形法が最も簡便な方法である。射出成形加工温度は 250～350℃が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂には例えば安定剤、耐候剤、帯電防止剤、離型剤、染料等を透明性を損なわない範囲で添加することができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例において部及び％は重量部及び重量％であり、比粘度は塩化メチレンを溶媒として 0.7 g/100 ml の濃度で 20℃で測定し、ガラス転移温度はデュボア社製 DSC 910 型を用いて測定し、全光線透過率は日本電色（株）製シグマ 80 型を用いて測定し、溶融流動性（MFR）は JIS K 7210 に準拠して東洋精機（株）製セミオートメルトインデクサーを用いて測定した。

【0019】

【実施例 1】ホスゲン吹込管及び還流冷却器付き反応槽に純水 17,800 部及び 48.5％水酸化ナトリウム水溶液 3,732 部を仕込み、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 3,131 部を溶解した後、塩化メチレン 11,110 部を加え、激しく攪拌しながら 20℃でホスゲン 1,200 部を約 40 分を要して吹込み反応させた。次いで内温を 30℃に上げて 3-ヒドロキシベンジルアルコールと ε-カプロラクトンとの反応物（モル比 1/5）420.6 部を加えて乳化させた後、トリエチルアミン 3.5 部を加えて 2 時間攪拌を続けて反応を終了した。反応終了後有機相を分離し、塩化メチレンで希釈して水洗した後、塩酸にて中和し、水洗を繰返して水相の導電率が純水と略等しくなったところで有機相を分離し、塩化メチレンを蒸発しながら粉碎してパウダーを得た（収率 99.5％）。このパウダーの比粘度は 0.339、ガラス転移温度は 175℃、MFR（280℃）は 2.0 であった。このパウダーにトリス（ノニルフェニル）ホスファイトを 0.03％、イルガノックス 107

6 を 0.05％、ステアリン酸モノグリセリドを 0.2％加えて 280℃で溶融押出してペレット化した後 40 mm φ、1 mm 厚みの試験片に射出成形した。この試験片の全光線透過率は 89％であった。

【0020】

【実施例 2】3-ヒドロキシベンジルアルコールと ε-カプロラクトンとの反応物（モル比 1/5）の使用量を 350.5 部にし、更に p-tert-ブチルフェノールを 15.2 部用いる以外は実施例 1 と同様にしてパウダーを得た（収率 99％）。このパウダーの比粘度は 0.293、ガラス転移温度は 176℃、MFR は 2.5 であった。このパウダーに実施例 1 と同様の添加剤を加えて実施例 1 と同様に成形して評価したところ全光線透過率は 89％であった。

【0021】

【実施例 3】3-ヒドロキシベンジルアルコールと ε-カプロラクトンとの反応物（モル比 1/5）の使用量を 350.5 部にし、更に p-tert-ブチルフェノールを 30.3 部用いる以外は実施例 1 と同様にしてパウダーを得た（収率 99％）。このパウダーの比粘度は 0.253、ガラス転移温度は 173℃、MFR は 4.0 であった。このパウダーに実施例 1 と同様の添加剤を加えて実施例 1 と同様に成形して評価したところ全光線透過率は 90％であった。

【0022】

【実施例 4】3-ヒドロキシベンジルアルコールと ε-カプロラクトンとの反応物（モル比 1/5）の使用量を 210.3 部にし、更に p-tert-ブチルフェノールを 45.5 部用いる以外は実施例 1 と同様にしてパウダーを得た（収率 98.5％）。このパウダーの比粘度は 0.290、ガラス転移温度は 180℃、MFR は 2.0 であった。このパウダーに実施例 1 と同様の添加剤を加えて実施例 1 と同様に成形して評価したところ全光線透過率は 90％であった。

【0023】

【比較例 1】比粘度が 0.451 のビスフェノール A からのポリカーボネート樹脂を実施例 1 と同様に評価した。このもののガラス転移温度は 150℃、MFR は 8.0 であり、全光線透過率は 89％であった。

【0024】

【比較例 2】3-ヒドロキシベンジルアルコールと ε-カプロラクトンとの反応物に代えて p-tert-ブチルフェノールを 90.9 部用いる以外は実施例 1 と同様にしてパウダーを得た（収率 99.6％）。このパウダーの比粘度は 0.248、ガラス転移温度は 227℃、MFR は 0.3 と溶融流動性が悪かった。このパウダーを用いて実施例 1 と同様に成形したところ、成形片にヤケが生じ、全光線透過率は 83％と低くなった。

【0025】

【発明の効果】本発明のランプ用レンズは成形性に優

れ、耐熱性が高く且つ透明性にも優れているので、自動車等のヘッドランプ用レンズに極めて好適である。